



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre :M2..../GP/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Adsorption d'un colorant par un nano ferrite dans l'eau

Présenté par :

BENCHIKH Ibtihel

OUAMRI Badreddine

Soutenu le 10/07/2019 devant le jury composé de :

Président :	GHEZZAR M.Redouane	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	ABDELLI I.Safia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BELHAINE Ali	MAA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

Introduction générale	1
Chapitre I : Les nano-ferrites	
Introduction	2
I.1 Définition des nano-ferrites	2
I.2 type des nano-ferrites	2
I.2.1 La structure spinelle	2
I.3 Méthodes de synthèse spinelle ferrites	3
I.4 Caractérisation des nano-ferrites spinelles	6
I.5 Applications des nanoparticules de ferrites spinelles	10
Chapitre II : Adsorption	
II.1 Introduction	12
II.2.Définition de l'adsorption	12
II.2.2 Types de l'adsorption	12
II.2.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)	12
II.2.2.2 Adsorption physique (ou physisorption)	13
II.2.3 Les Paramètres influençant l'adsorption	13
II.2.3.1 Surface spécifique	13
II.2.3.2 Porosité	13
II.2.3.3 Nature de l'adsorbat	13
II.2.3.4 Caractéristique de l'adsorbant	14
II.2.3.5 polarité	14
II.2.3 .6 pH	14
II.2.3.7 Température	15
II.2.4 Description du mécanisme de l'adsorption	15
II.2.5 Cinétique de l'adsorption	16
II.2.5.1 Modélisations des cinétique d'adsorption	16
II.2.5.1.1 Modèle basé sur la composition des milieux	16
II.2.5.1.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	17
II.2.5.1.1.3 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	17
II.2.7 Isotherme d'adsorption	17
II.2.7.1 Classification des isothermes d'adsorption	18

II.2.7.1.1 L'isotherme de classe C	18
II.2.7.1.2 L'isotherme de classe L	18
II.2.7.1.3 L'isotherme de classe H	18
II.2.7.1.4 L'isotherme de classe S	19
II.2.7.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	19
II.2.7.2.1 Modèle de Langmuir (1916)	19
II.2.7.2.2 Modèle de Freundlich	20
II.3 Application des nano ferrites sur l'adsorption	20
II.3.1 Adsorption du bleu de méthylène sur les nano-ferrite de forme Spinelle (CoFe_2O_4)	20
II.3.2 Amélioration de l'efficacité des nano ferrites Mg-Co pour l'adsorption du pétrole brute	21
II.4 Conclusion	21
Chapitre III : Etude d'adsorption du colorant AG25 par nano-ferrites de cobalt	
Introduction	
III.1 Classifications des colorants	24
III.2 Spectrophotomètre UV-Visible (ultra violet)	26
III.3 Méthodologie expérimental	26
III.3.1 Préparation des solutions aqueuses des colorants	26
III.4 Protocole expérimental	27
III.4.1 Préparation des nano-ferrites de cobalt	27
III.4.2 Courbe d'étalonnage	27
III.4.3 Détermination du temps d'équilibre	28
III.4.4 Etude de la dose	30
III.4.5 Effet du pH sans traitement	31
III.4.6 Point décharge zéro (PZC)	32
III.4.7 Effet de pH avec traitement	33
III.4.8 Isothermes d'adsorption	35
III.4.9 Cinétique d'adsorption	39
Conclusion	41

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de l'université Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem (STEVA), du Professeur F. ABDELMALEK. On la remercie vivement de nous avoir permis d'enrichir nos connaissances et de renforcé nos compétences scientifiques tout au long de notre stage

On remercie très sincèrement Monsieur le professeur émérite A.ADDOU de la faculté des sciences et de technologies pour l'aide et le soutien qu'il nous a apporté, on lui exprimant notre profond respect.

On tient à exprimer nos profonde gratitude à Monsieur A.BELHAINE maître-assistant au niveau de notre université pour nous avoir encadré toute au long de nos travaux de mémoire. Pour sa disponibilité, son encouragement, et ses conseils.

Nos remerciements s'adressent aussi au professeur M.R.GHAZZAR, pour l'intérêt qu'il accorde à notre travail en présidant notre jury et pour l'aide précieuse qu'il nous a apporté. Pour Madame I.S.ABDELLI Maître de conférence à l'université Abdel Hamid ibn Badis Mostaganem pour avoir accepté d'examiner notre travail.

On ne saurait oublier tous les membres du laboratoire STEVA pour leurs encouragements et leur soutien. On remercie particulièrement Melle F.DAMEN, technicienne du laboratoire STEVA.

Dédicace à

Nos chers parents

Nos chers frères

Nos chers amis

INTRODUCTION GENERALE

Les développements des activités industrielles engendrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Ces substances contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et leurs accumulations dans les cours d'eau provoquent des problèmes pour l'environnement et la santé publique.

Les diverses industries, telles que l'industrie chimique, pétrochimique, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent des méthodes de traitements efficaces.

Les rejets de l'industrie du textile sont parmi les effluents toxiques qui constituent d'énormes quantités de matière organique. Actuellement des procédés ont fait leur apparition. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés des méthodes physico-chimiques, biologiques traditionnelles et les traitements par oxydation avancée, ozonation, photo catalyse, adsorption. Cette dernière a été l'objectif de cette étude. L'intérêt de cette technique est d'utiliser des matériaux à faible coût dans le traitement des eaux.

Ce travail a été divisé en deux grandes parties :

Une partie bibliographique qui présente quelques généralités sur nano-ferrite et leurs types ainsi que les caractéristiques de leurs méthodes de synthèses.

De plus, cette partie aborde quelques notions sur la méthode utilisée qui est le traitement d'un colorant par un matériau synthétisé par la technique d'adsorption.

La dernière partira été consacrée pour l'étude expérimentale qui englobe les méthodes de synthèse et analytiques des préparations du matériau et les solutions à traiter, suivies des résultats obtenus lors du traitement du colorant par ce procédé d'adsorption ainsi que la discussion de ces résultats.

A la fin, une conclusion qui aborde quelques propositions et ouvre quelques perspectives ont été présentés pour la poursuite de notre travail dans ce domaine.

INTRODUCTION

Les matériaux magnétiques dite ferrites de spinelle ou nano-ferrite constituent une classe importante d'oxydes métalliques composites contenant des ions ferriques et répondant à la formule développée générale $M^{2+} Fe_2^{3+} O_4$ (où $M = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$, etc).

Les nano-ferrites possèdent des propriétés physicochimiques uniques, y compris des caractéristiques magnétiques excellentes en plus d'une surface spécifique élevée avec des sites actifs, ces matériaux ont une stabilité de la forme et la taille avec la facilité d'être modifiés ou fonctionnalisés. En raison de leurs propriétés multifonctionnelles, de leur prix abordable et leur capacité de séparation magnétique, ces matériaux constituent un premier choix pour les applications des traitements des eaux nécessitant une forte capacité d'adsorption, un grand rendement et une cinétique rapide.

I.1 Définition des nano-ferrites

Les nano-ferrites sont des oxydes ferrimagnétiques dont l'élément métallique majeur est le fer. Les nano-ferrites doux utilisés pour leur perméabilité élevée ou leurs faibles pertes ont une structure cristallographique cubique [1].

I.2 type des nano-ferrites

Les nano-ferrites peuvent être classés en fonction de leurs structures cristallines : la structure hexagonale ($MFe_{12}O_{19}$) ; la structure grenat ($M_3Fe_5O_{12}$) ; la structure spinelle (MFe_2O_4) [2].

I.2.1 La structure spinelle [3].

Le réseau spinelle est de structure cubique, il fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishikawa , la structure cristalline a un groupe spatial $Fd3m$. La structure spinelle est de formule chimique MFe_2O_4 où M représente un ou plusieurs transitions bivalentes, les ions oxygènes dont les dimensions sont relativement grandes, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques.

Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B, la maille élémentaire du réseau spinelle comporte (Figure I.1) 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 64 sites tétraédriques dont 8 sites seulement sont occupés par des ions métalliques et limités par quatre ions oxygènes, et 32 sites octaédriques dont 16 sites sont occupés et limités par six ions oxygènes.

Le thème de ce mémoire aborde essentiellement les nano-ferrites spinelles (NFS) et leur application dans le traitement des eaux.

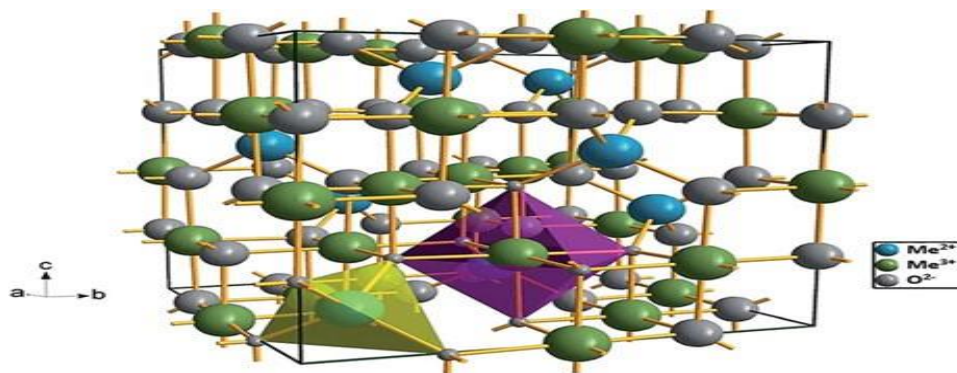


Figure I.1. La cellule unitaire de la structure de spinelle MeFe_2O_4 [4].

Selon la répartition des ions divalents dans les sites tétraédriques(A) et octaédriques(B), on définit 02 types de spinelles : spinelle direct et inverse, lorsque le cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple $\text{ZnFe}_2\text{O}_4((\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}_2]_B\text{O}_4)$. Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse ».

I.3 Méthodes de synthèse spinelle ferrites

Plusieurs méthodes existent permettant de synthétiser les ferrites, chacune présente des avantages et des inconvénients. Le choix repose sur l'aspect environnemental et économique des réactifs utilisés et sur les applications envisagées à base de leurs propriétés magnétiques et optiques. Dans notre étude, nous avons appliqué la méthode sol-gel.

Les principales méthodes sont :

- ✓ Méthode de microémulsion ;
- ✓ Méthode sonochimique ;
- ✓ Méthode non hydrolytique ;
- ✓ Méthode solvothermale ;
- ✓ Méthode de coprécipitation ;
- ✓ Méthode sol-gel .

Méthode sol-gel

Les voies d'accès traditionnelles aux matériaux oxydes mettent en jeu des réactions entre solides à haute température (1000 - 2000°C) et nécessitent l'utilisation de précurseurs ioniques (oxydes, nitrates, carbonates, ...). Ces voies posent souvent des problèmes de stœchiométrie et de reproductibilité pour le matériau. Pour contourner ces problèmes et

accéder à de nouvelles familles de matériaux, des voies dites de « chimie douce », tel que le procédé sol-gel, ont été développées.

Le procédé sol-gel consiste en une réaction de polymérisation inorganique effectuée en solution à partir de composés moléculaires ou ioniques. Cette polymérisation met en jeu des réactions d'hydrolyse et de condensation qui s'effectuent en solution, le plus souvent à température ambiante, ce qui nécessite des précurseurs solubles. La possibilité d'obtenir diverses rhéologies (étude de l'écoulement et de la déformation de la matière) comme les sols, les gels ou les précipités est conditionnée par la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensations [5].

Tableau I.1 : Types de produits obtenus par procédé sol-gel en fonction des vitesses relatives des étapes d'hydrolyse et de condensation

Hydrolyse	Condensation	Rhéologie
Lente	Lente	Sol
Rapide	Rapide	Précipité gélatineux
Rapide	Lente	Gel
Lente	Rapide	Précipité

- Les sols sont des suspensions colloïdales formées de fines particules (1 - 300 nm) dispersées dans un solvant. Si la taille des colloïdes n'excède pas une centaine de nanomètres, on parle de nanoparticules. Ils permettent le dépôt de couches minces sur des supports de formes très variées.
- Les gels sont des réseaux tridimensionnels renfermant du solvant et permettent en général l'élaboration de matériaux sous forme de fibres.
- Les précipités, qui sont composés de particules dont la taille est supérieure à 500 nm, permettent l'obtention de poudres fines [6].

L'originalité du procédé sol-gel est de considérer les oxydes comme des polymères formés par l'assemblage d'une infinité d'entités élémentaires.

Deux voies de synthèse sont possibles :

- La voie ionique, dont les précurseurs sont des sels, comme les chlorures ou les nitrates. Dissous dans l'eau, les ions sont hydroxylés par modification du pH. Cette

voie de synthèse dite par précipitation, ou Co-précipitation, est largement utilisée dans les procédés industriels de fabrication de poudres.

- La voie « chimie de coordination », qui nécessite des précurseurs solubles en milieu organique et hydrolysables. Les alcoxydes, qui remplissent ces deux conditions, sont donc des précurseurs de choix pour cette voie de synthèse. Elle est basée sur l'hydrolyse et la poly-condensation de ces précurseurs alcoxydes (Figure I.2). Le précurseur réagit avec l'eau : c'est l'étape d'hydrolyse qui conduit à l'hydroxylation du précurseur (1). Cette étape est suivie de réactions de condensation, qui permettent la formation de liaisons M-O-M ou M-OH-M (2-4) et construisent ainsi progressivement le réseau de l'oxyde métallique^{1,4}.

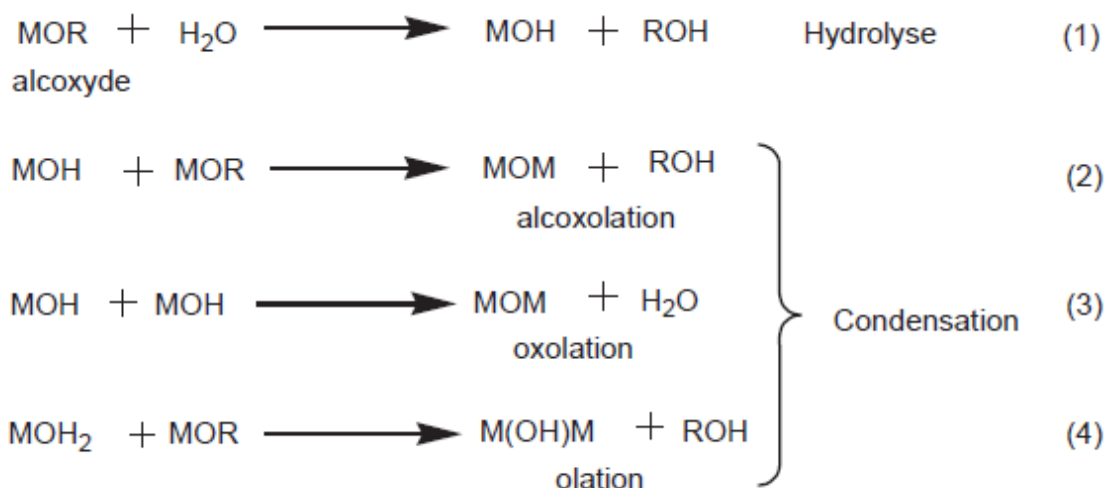


Figure I.2 : Réactions d'hydrolyse et de condensations

De plus, par cette voie de synthèse, il est possible de privilégier l'obtention d'une rhéologie particulière de l'oxyde en favorisant soit l'étape d'hydrolyse soit l'une des réactions de condensations. Pour cela, de nombreux paramètres sont à prendre en compte :

- Le rapport d'hydrolyse $h = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{M}(\text{OR})_x)$;
- La nature du solvant et la concentration en alcoxyde ;
- La présence de catalyseurs ou d'additifs ;
- La vitesse d'addition de la solution d'alcoxyde ;
- Le pH (catalyse acide ou basique) ;
- La température de réaction ;
- La nature du métal et la polarité de la liaison M-OR ;
- Le nombre de groupements OR sur le centre métallique ;

- La nature du groupement OR et son mode de coordination.

La principale limite de cette méthode est le manque de pureté du produit final, et donc le traitement thermique est nécessaire après la synthèse pour obtenir la haute pureté [7].

I.4 Caractérisation des nano-ferrites spinelles

Les nano ferrites spinelles sont caractérisées par différents analyses :

- La diffraction des rayons X (XRD) ;
- La spectroscopie infrarouge (FT-IR) ;
- Un microscope électronique à balayage (SEM) ;
- Analyse thermique différentielle (DTA) ;
- Analyse thermogravimétrique (TGA).

Exemple de caractérisation : cas de nano-ferrites spinelle $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ [8].

La préparation de nanoparticules de type spinelle telles que $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ ont été caractérisées par diffraction X (DRX), spectroscopie infrarouge (IRTF), *microscope électronique* à balayage (MEB), *microscopie électronique en transmission* (MET), analyse thermique différentielle (ATD) et *analyse* thermogravimétrique (ATG).

La DRX permet de déterminer la nature cristalline et la dimension du domaine cristallin des nanoparticules étudiées. Cette technique, basée sur la loi de Bragg, révèle les phases cristallisées d'un échantillon.

L'ATG évalue la perte de poids des échantillons chauffés dans une gamme de température comprenant la température ambiante. Les nano-composites préparés sont caractérisés par IRTF et MEB. L'effet du taux de nanoparticules sur l'absorption d'eau par les nano-composites et leur capacité à adsorber sont estimés par la méthode gravimétrique.

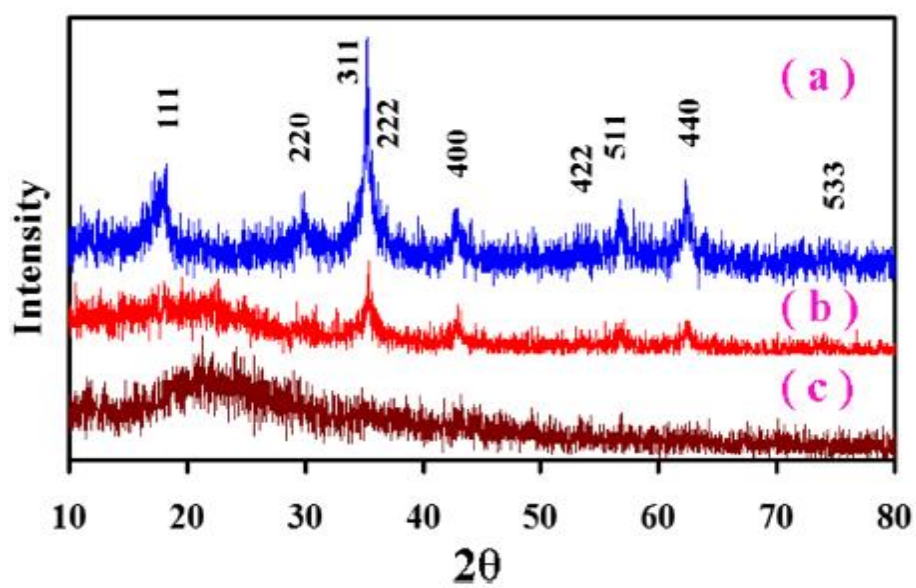


Figure I.3. Spectre DRX pour (a) les nanoparticules de $\text{Mg}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avant application (b) et (c) après application

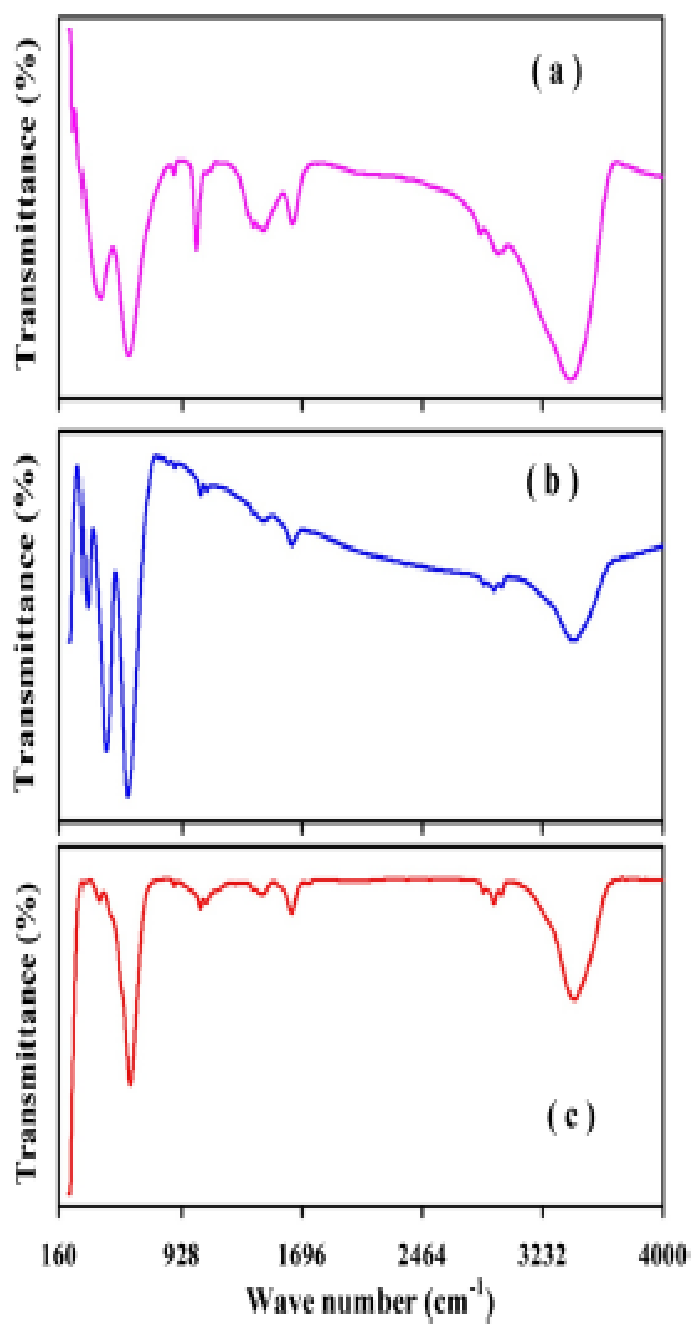
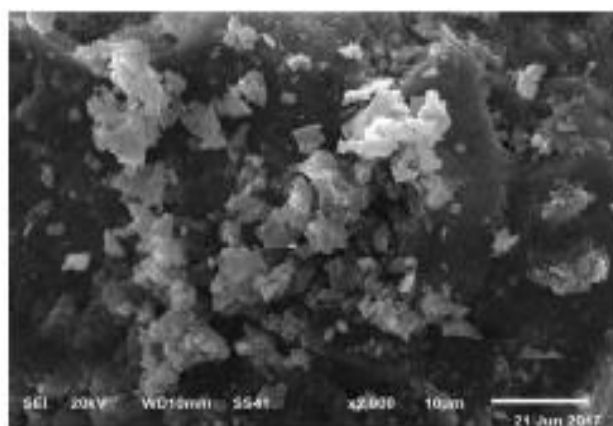
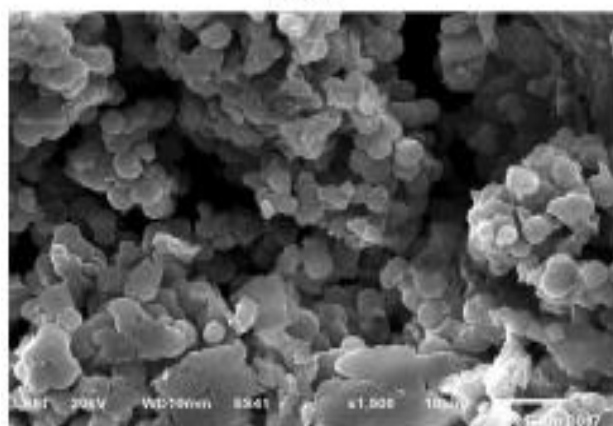


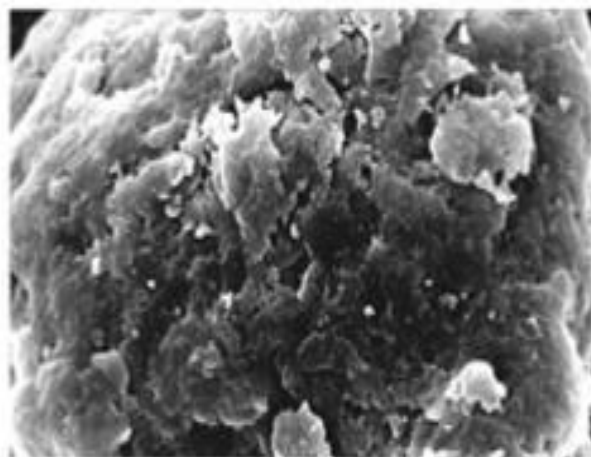
Figure I.4. Spectre IRTF pour (a) les nanoparticules de $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ avant application (b) et (c) après application



(a)



(b)



(c)

Figure I.5. Image MEB pour (a) les nanoparticules de $\text{Mg}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avant application (b) et (c) après application

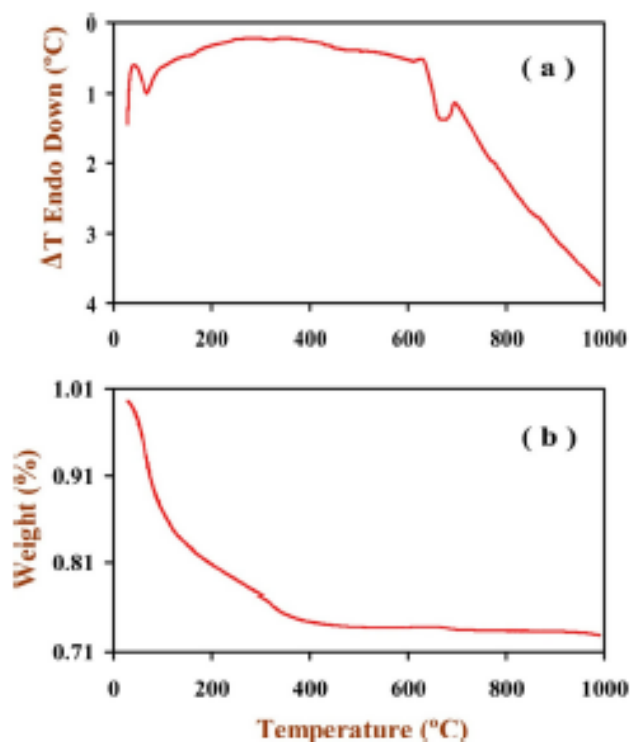


Figure I.6.(a) courbe ATD de NFS $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$ et (b) courbe ATG de NFS $Mg_{0.25}Co_{0.75}Fe_2O_4$

I.5 Applications des nanoparticules de ferrites spinelles[4]

Les propriétés électriques ou magnétiques nouvelles des NFS, leur développement permet d'atteindre un gain important de productivité et d'ouvrir de nouvelles perspectives dans tous les domaines allant du transport, à l'environnement ainsi que la santé.

Quelques applications :

- Biomédical ;
- Capteurs et biocapteurs ;
- Composants haute fréquence ;
- Absorption micro-onde ;
- Activité photocatalytique ;
- Céramique cuite à basse température.

Références

- [1] Richard LEBOURGEOIS. Docteur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Responsable des Etudes Ferrites et Diélectriques à Thales Research&Technology, Palaiseau, France, 10/02/2014] .
- [2] Boris I. Kharisov , H.V. Rasika Dias, Oxana V. Kharissova , Ferrite nanoparticles in the catalysis , Arabian Journal of chemistry, 29 October 2014]. C'est cette dernière qui a fait l'objet de nos investigations.
- [3] Lilia Ajroudi. Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Toulon, 2011. Français. <NNT : 2011TOUL0017>. <tel-00868794> .
- [4] TetianaTatarchuk, Mohamed Bououdina, J.JudithVijaya, Spinelle Ferrite Nanostructure, Mai 2017.
- [5] Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, *18*, 259.
- [6]Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New Journal of Chemistry* **1987**, *11*, 663.
- [7] Ruby, C.; Gehin, A.; Abdelmoula, M.; Genin, J. M. R.; Jolivet, J. P. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 1055.
- [8] Improving of the Mg-Co nano-ferrites efficiency for crude oil adsorption from aqueous solution by blending them with chitosan hydrogel.

II.1 Introduction

L'adsorption est considérée comme un des traitements les plus efficaces spécialement pour les substances organiques réfractaires qui résistent à la biodégradabilité, elle est utilisée comme une méthode standard pour le traitement des eaux usées par rapport aux autres traitements (biologiques et ozonation, dégradation ...etc.) cette méthode a été utilisée pour éliminer les colorants, les métaux lourds et les matières organiques car elle fait appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets généralement.

II.2 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayseren 1881. L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière réversible. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle.

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

II.2.2 Types de l'adsorption

L'adsorption peut être divisé en deux type :

II.2.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre la surface d'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à des hautes températures, elle est généralement irréversible et lente, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. [1]

II.2.2.2 Adsorption physique (ou physisorption)

La physisorption est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et rapide qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [1].

II.2.3 Les Paramètres influençant l'adsorption

Ces paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

II.2.3.1 Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [2].

II.2.3.2 Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [3]. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface de l'adsorbant.

II.2.3.3 Nature de l'adsorbat

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La taille de molécules (ou la masse molaire) de l'adsorbat qui peut influencer le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous

citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupe mentcarboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [4].

II.2.3.4 Caractéristiques de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon.

Enfin, de nombreux auteurs ont montré que la granulométrie de l'adsorbant n'avait pas d'effet sur les équilibres d'adsorption [5]. La surface spécifique et le diamètre moyen des pores. jouent un rôle très important dans l'adsorption, la taille des particules de charbon a un effet majeur sur la cinétique d'adsorption d'où l'importance du choix du temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption

II.2.3.5 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine).[6]

II.2.3.6 pH

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composés dont le pK_a est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas,

les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [2]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu.

II.2.3.7 Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, la température définit la nature de l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et al.[7]

II.2.4 Description du mécanisme d'adsorption

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matière (substrat) d'une phase liquide vers la phase solide (support) comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure II.1), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore ;
- « diffusion externe » ou transfert de masse externe; elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule ;
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire » ou transfert de masse interne dans les pores; cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores ;
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ou diffusion de surface » ; elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs[8] ;
- considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

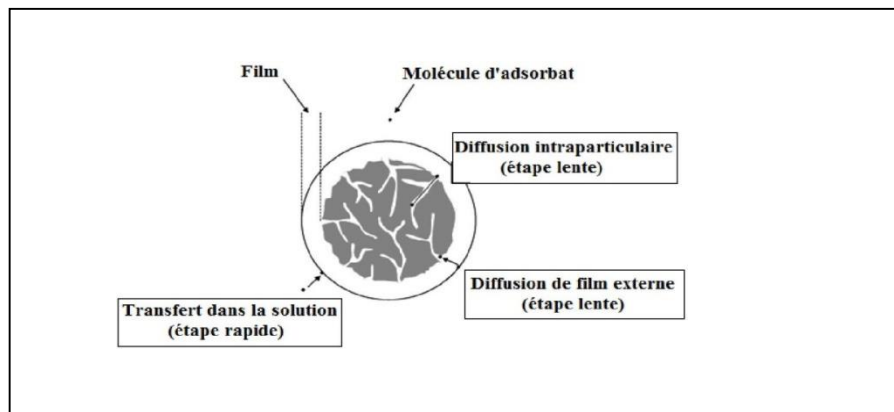


Figure II.1 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif [9].

II.2.5 Cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide (figure II.1). La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification [10].

II.2.5.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés [9]. Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales basés sur La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre et Sur la diffusion ca dire la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

II.2.5.1.1 Modèles basés sur la composition des milieux

Les modèles tels que de pseudo-cinétique de premier ordre et pseudo-cinétique de deuxième ordre ont connu une grande popularité.

II.2.5.1.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen[11]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots(1)$$

II.2.5.1.1.3 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [12]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites.

$$\frac{dq}{dt} = k_2.(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(2)$$

II.2.7 Isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (q_e) et la concentration en équilibre en soluté (C_e) dans la phase liquide. La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Donc l'isotherme d'adsorption est la courbe liant, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques ($q_e = f(C_e)$), que l'on nomme isothermes, les quelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en batch. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat;
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire;

- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

II.2.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles et al. [15], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz[16]et, plus récemment, de Limousin et al. [17]présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent quatre types principales sont représentées sur la figure II.2.

II.2.7.1.1 L'isotherme de classe C

La forme « C », dite « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant [17]. Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

II.2.7.1.2 L'isotherme de classe L

La forme « L », de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente [18]. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

II.2.7.1.3 L'isotherme de classe H

La forme « H », dite « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique.

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

II.2.7.1.4 L'isotherme de classe S

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [4]. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

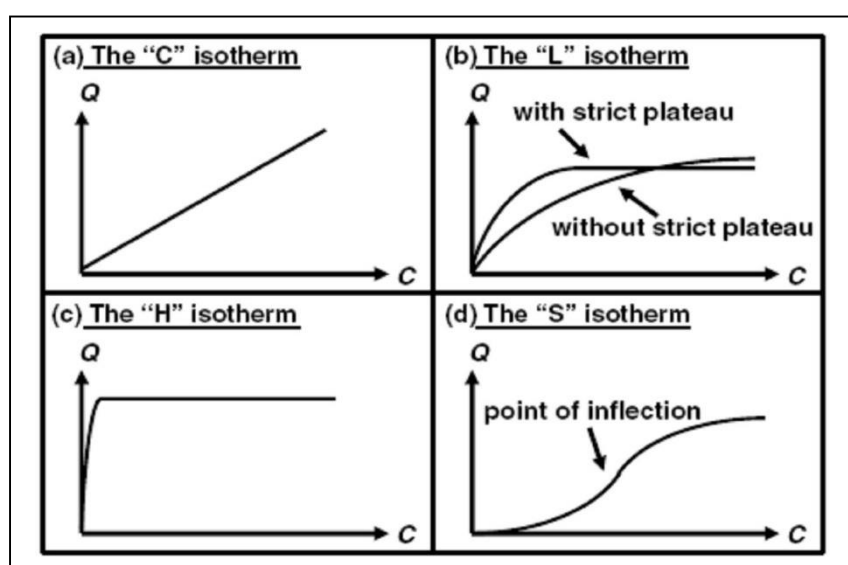


Figure II.2 Les quatre types d'isothermes (d'après Giles 1974) [15.16].

II.2.7.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre q_{eq} et C_{eq} dont les largement utilisées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

II.2.7.2.1 Modèle de Langmuir (1916)

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [19]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [20].

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il ya équilibre entre l'adsorption et la

désorption);

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène);
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche);
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface. L'isotherme de Langmuir.

II.2.7.2.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption dans des systèmes aqueux. Elle ne repose sur aucune base théorique, on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents). Il est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et $1/n$). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées.

Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [21].

II.3 Applications des nano ferrites sur l'adsorption

II.3.1 Adsorption du bleu de méthylène sur les nano-ferrite de forme Spinelles (CoFe_2O_4)

Les nano-ferrites de CoFe_2O_4 synthétisés par les deux méthodes, sol-gel et les méthodes de co-précipitation ont été utilisés dans l'adsorption du colorant organique bleu de méthylène. L'influence de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption a été étudiée. L'adsorption de ce colorant est bien décrite par les modèles de Langmuir.

L'efficacité d'adsorption des nanoparticules de CoFe_2O_4 , synthétisées par méthode de co-précipitation à 800°C , est la plus efficace des deux. [22]

II.3.2 Amélioration de l'efficacité des nano ferrites Mg-Co pour l'adsorption du pétrole brut :

Les nano cristaux de $Mg_{0,25} Co_{0,75} Fe_2 O_4$ ont été préparés par la méthode de co-précipitation chimique. L'efficacité des nanoparticules spinelle $Mg_{0,25} Co_{0,75} Fe_2 O_4$ ainsi préparées et appliquées à l'adsorption du pétrole brut à partir d'une solution aqueuse a été améliorée en les mélangeant avec de l'hydrogel de chitosane préparé en utilisant de l'épichlorhydrine comme agent de réticulation résultant (chitosane / $Mg_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$). Le taux d'adsorption nettement augmenté.[23]

II.4 Conclusion

Plusieurs procédés de traitement des eaux sont adaptés pour l'élimination des colorants. Parmi ces procédés, on a choisi l'adsorption, cette dernière est capable de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

L'adsorption est une méthode simple, et qui donne une élimination efficace des matières organiques à faible coût. D'une façon globale, l'adsorption est une méthode efficace pour la décomposition des polluants dans les eaux.

Cette technique présente évidemment quelque lacune comme sa limitation par le transfert de masse et la nécessité de la régénération de l'adsorbant après réaction ce qui est difficile généralement et ce n'est pas le cas pour tous les adsorbant ce qui mène a un transfert de pollution. Néanmoins ce n'est pas un problème dans notre travail puisque nos matériaux utilisés possèdent des propriétés magnétiques qui nous permettent de les séparer facilement des phases aqueuses.

Dans le chapitre suivant nous allons exposer la partie expérimentale qui contient les principaux travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire.

REFERANCE

- [1].Matson J. S, Mark H. B, Malkin M.B, Weber W. J., Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, *J. colloid Interface science*, 2000, 31, p.116.
- [2].Masschelein W.J., *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, CebedocSprl, Liège, 1996, p 109-129.
- [3].Ubago-perez R, Carrasco-marin F, Fairen-jimenez D, Moreno-castilla .,Granular and monolithicaactivatedcarbonsfrom KOH activation of olive stones ,*Microporous and MesoporousMaterials*, 2006, 92,p. 64-70.
- [4].Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, 1991,25, p. 929-937.
- [5].Warta C.L, Papadimas S.P, Sorial G.A, Suidan M.T, Speth T.F., The effect of molecular oxygen on the activatedcarbon adsorption of naturalorganicmatter in Ohio River Water, *Water Research*, 1995, 29, p. 551-562.115
- [6].Karanfil T, Kilduff J.E., Role of granularactivatedcarbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds.1 Prioritypollutants ,*Environmental Science and Technology*, 1999, 33, p .3217-3224.
- [7].Ramesh A, Lee D.J, Wong J.W., Thermodynamicparameters for adsorption equilibrium of heavymetals and dyesfromwastewaterwithlow-costadsorbents, *J. Colloid and Interface Science*, 2005, 291, p.588 -592.
- [8].Cook D, Newcombe G, Sztajn bok P., The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 2001, 35, p.1325-1333.
- [9].Knappe D.R.U, Snoeyink V.L., Predicting the removal of atrazine by powdered and
- [10].Ho Y.S, Ng I.Y, McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, *Purif. Methods*, 2000, 29, p. 189-232.
- granularactivatedcarbon - Rapport final pour, *Compagnie Générale des Eaux*, 1995, p .229.
- [11].Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska VetenskapsakadHandl*, 1898, 24, p. 1.
- [12].Ho Y.S, Mckay G., Sorption of dyefromaqueous solution by peat, *J. Chem. Eng*, 1998, 70, p.115-124.
- [13].Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S., Kinetics of colorremoval by adsorption from

- water using activated clay, *Environmental Technologie*, 2001, 22, p. 721-729.
- [14]. Gregory Rorrer, Tzu-Yang Hsein., Synthesis of porous magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32, p. 2170-2178.
- [15]. Giles C.H, Smith D, Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *J. Colloid Interface Science*, 1974, 47, p. 755–765.
- [16]. Hinze C., description of sorption data with isotherm equations, *geoderma*, 2001, 99, p. 225- 243.
- [17]. Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M., sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied geochemistry*, 2007, 22, p. 249-275.
- [18]. Volesky B., Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 2003, 71, p. 179-190.
- [19]. Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, *J. Hazardous Material*, 2000, B80, p.33-42.
- [20]. Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, *Water. Research*, 1991, 25, p.499-528.
- [21]. Calvet R, Terce M, Arvieu J.C., Adsorption des pesticides par les sols, *Ann. Argon*, 1980, 31, p.239-257
- [22] T. Tatarchuk, N. Paliychuk adsorption Of Methylene Blue Onto CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles Татарчук Т. Р., Палійчук Н. Д., 2016 УДК 544.723.212 [23] Zizi I. Abdeen¹ & Amina I. Ghoneim² Improving of the Mg-Co nanoferrite efficiency for crude oil adsorption from aqueous solution by blending them with chitosan hydrogel *Environmental Science and Pollution Research Springer-Verlag GmbH Germany*, part of Springer Nature 2018.

INTRODUCTION

Les colorants sont des substances chimiques colorées capables de transmettre ses colorations à d'autres corps qui sont des composés organiques insaturés et aromatiques.

A l'heure actuelle presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [1].

III.1. Classification des colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus un groupement donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [2].

Tableau III.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Il ya plusieurs critères de classification des colorants parmi ces critères, la classification chimique: le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore :

- ✓ Colorants azoïques ;
- ✓ Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane ;
- ✓ Colorants indigoïdes ;
- ✓ Colorants nitrés et nitrosés ;
- ✓ **Colorants anthraquinoniques .**

Il est à signaler que le colorant anthraquinonique fait l'objet de cette étude.

Ces colorants sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène (figure III.1) montre que le chromophore est un noyau ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino[3].

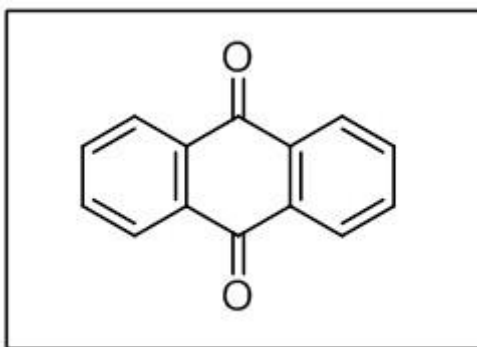


figure III. 1 Squelette anthraquinonique

Le colorant anthraquinonique utilisé dans notre étude c'est l'acide green **25** (AG 25) de formule chimique ($C_{28}H_{22}N_2O_8S_2Na_2$) qui a une masse molaire de **622,574 g/mol** et une structure montrée dans la (figure III.2) [4].

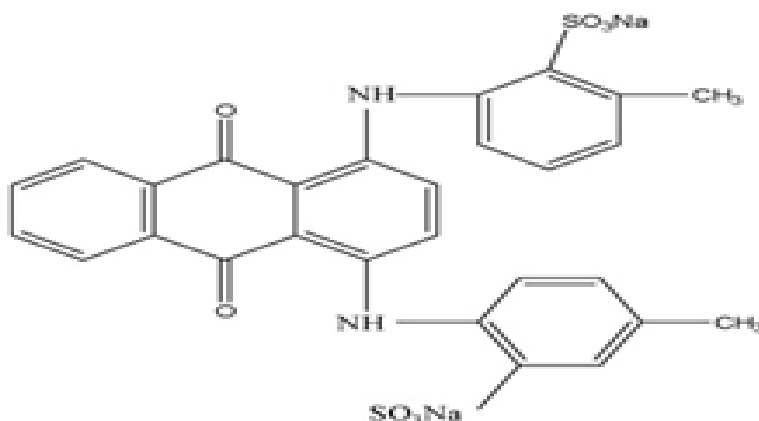


figure III. 2 structure de l'AG25

III.2 Spectrophotométrie UV-Visible (ultra-violet)

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'adsorption.

Le domaine UV s'étale entre 10 et 400 nm mais la plupart des spectroscopes ont comme limites 190 à 400 nm. De plus, ces appareils permettent aussi d'accéder aux longueurs d'ondes visibles, entre 400 et 750 nm. Les deux grands caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{\max}) à λ_{\max} donné [5].

III.3 Méthodologie expérimental

III.3.1 Préparation des solutions aqueuses des colorants

Des quantités de colorant AG25 sont pesées et diluées dans de l'eau distillée afin de préparer la concentration voulue. Ceci est suivi par une agitation magnétique dans une atmosphère obscure.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation (Eq III.1):

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (\text{Eq III.1})$$

Par la suite le pourcentage d'élimination est calculé par la formule (Eq III.2):

$$R(\%) = 100 \frac{(ABS_i - ABS_f)}{ABS_i} \quad (\text{Eq III.2})$$

Avec : C_0 , C_t les concentrations en polluant aux instants 0 et t, respectivement. V est le volume de la cellule batch et m la masse du matériau.

III.4 Protocole expérimental

III.4.1 Préparation des nano-ferrites de cobalt

Pour la préparation des nano-ferrites de cobalt, on a pris :

- ✓ une masse d'iron III nitrate nonahydraté ($\text{Fe N}_3\text{O}_9 ; 9\text{H}_2\text{O}$) ;
- ✓ une masse de cobalt II nitrate hexahydraté ($\text{Co N}_2\text{O}_6 ; 6\text{H}_2\text{O}$) ;
- ✓ une masse d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

Le mélange des trois masses a été dissous dans un minimum d'eau distillée, puis on a ajusté le pH de la solution entre 5 et 6 avec une solution d'hydroxyde d'ammonium (H_5NO).

La solution a été chauffée dans une plaque chauffante avec agitation jusqu'à obtenir un gel ce chauffage a été suivie par une auto-combustion complète pour avoir une poudre noire.

La poudre obtenue a été traitée par un traitement thermique puis caractérisée par les analyses citées dans le chapitre I.

III.4.2 Courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage de l'AG25 par spectrophotométrie, un balayage était fait afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption la (figure III.3) montre le balayage de l'AG25.

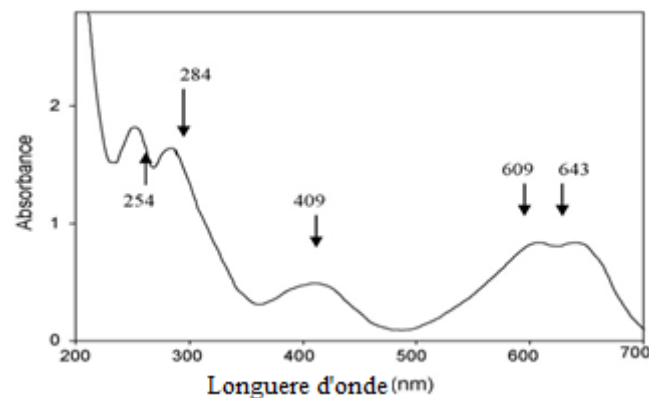


figure III. 3 Balayage de l'AG 25

On remarque que dans le domaine visible (400nm-750nm) il existe deux longueurs d'ondes maximales ($\lambda_{\text{max}}=609\text{nm}$ et $\lambda_{\text{max}}=643\text{nm}$) cela veut dire que l'AG 25 est un colorant bifide.

Pour préparer les solutions de la courbe d'étalonnage ainsi Pour tous les solution utiliser au court de cette étude , nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une

solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

Nous avons tracé la droite de la courbe d'étalonnage de l'AG25. Les résultats de l'absorbance sont regroupés dans le tableau 2 et représentés graphiquement sur la (figure III.4).

Tableau III.2 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage de l'AG 25 de longueur d'onde ($\lambda_{\max}=643\text{nm}$).

Concentrations (mg/l)	00	20	40	60	62,26	74,70
Absorbances	00	0,471	0,802	1,097	1,159	1,387

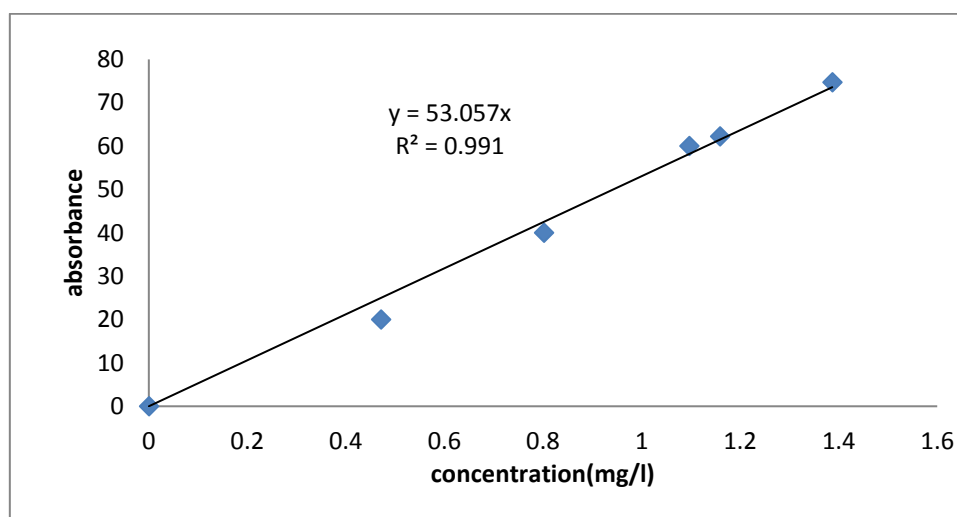


figure III. 4 Courbe d'étalonnage de l'AG25

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration de l'AG 25 est : $A=(53,057 \times C)$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,991$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée (concentrations résiduelles après traitement).

III.4.3 Détermination du temps d'équilibre

L'adsorption de l'AG 25 par notre matériau (nano-ferrites de cobalt) en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un

équilibre d'adsorption. Les essais ont été réalisés en système batch discontinu. Le temps d'agitation a été varié.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 ml prélevés de la solution concernée de concentration connue (100 mg/L) à une température ambiante constante (20 °C) ont été préparés. L'ensemble est agité avec des agitateurs mécaniques (WISESTIR HS-30D) à des temps d'agitation allant de 5 à 180 min. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de type (CENTURION SCIENTIFIC- LTD) à 6000 rpm pendant 10 min. L'absorbance finale a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis (OPTIZEN 2120).

La figure III.5 résume les résultats de l'élimination de colorant en fonction du temps de contact (taux de décoloration en fonction du temps).

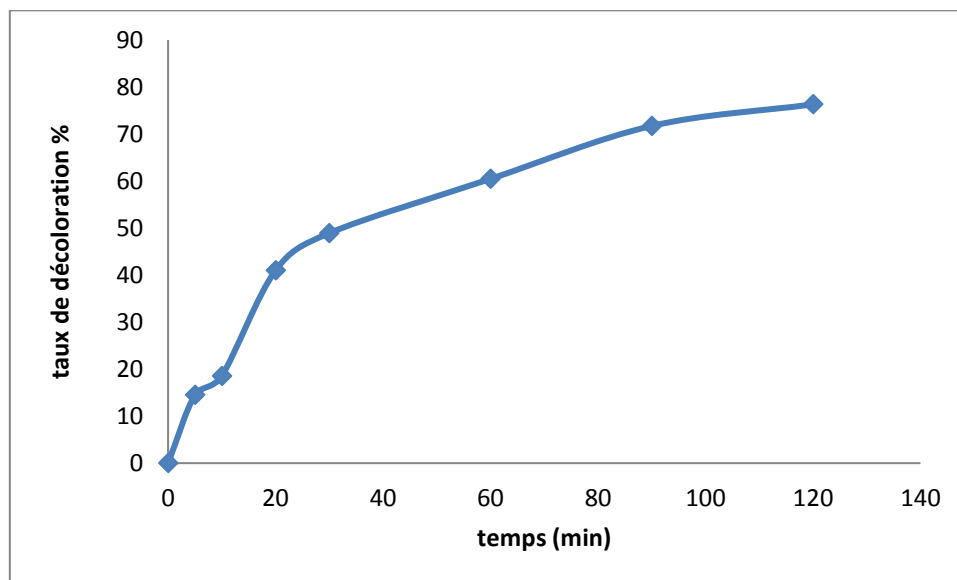


figure III. 5 taux de décoloration de l'adsorption de l'AG 25 par notre matériau en fonction du temps

Le temps d'équilibre déduit de cette courbe est de 120 minutes qui donne un taux maximal de 80%. Les profils obtenus expérimentalement montrent la présence de deux phases cinétiques successives. Une première étape relativement très rapide (phase 1) dans un intervalle de temps bien défini $[0, t_{eq}]$ donnant lieu à un taux d'équilibre maximum ; suivie d'une autre étape lente de saturation (phase 2) qui se stabilise autour du même taux [6-7]. Nous pouvons noter que plus de la totalité de la capacité d'adsorption de notre adsorbant est atteinte après les premiers deux heures d'agitation. Le reste est atteint après. Selon plusieurs auteurs [8-9],

l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

Quel que soit le système étudié, la présence des deux phases cinétiques est justifiée par la saturation des sites d'adsorption du matériau. En effet, dès que les pores de ce dernier sont comblés par les molécules de colorant, un équilibre liquide-solide est établi avec des caractéristiques différentes. La première étape est rapide et correspond au transfert de la masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

III.4.4 Etude de la dose

La dose du matériau est parmi les facteurs influençant sur l'adsorption. Loin de l'aspect technique, elle peut contribuer à déterminer le cout du procédé. Nous avons appliqué la procédure suivante : un volume de 25ml de solution de colorant avec des concentrations connues (30 mg/l) ont été mélangé et agité respectivement avec 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 g de dose d'adsorbant pendant un temps dépassant le temps d'équilibre adsorbat-adsorbant déterminer auparavant. Après centrifugation, la solution est analysée pour déterminer la concentration résiduelle en colorant, les résultats obtenus sont montrer dans la (figure III.6).

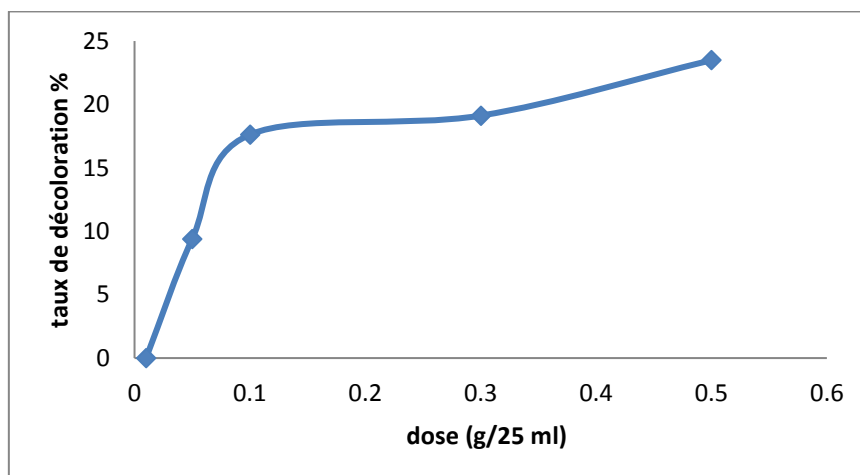


figure III. 6 Taux de décoloration en fonction de la dose

Pour tous les cas présentés, il est constaté que plus la dose de l'adsorbant augmente et plus l'élimination du colorant est prononcée. En effet, cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant [10-11].

Pour toutes les catégories de matériaux utilisés, on assiste à la même tendance d'élimination de colorant. Bien que les sites d'adsorption sont disponibles et ils continuent à augmenter par l'augmentation de la masse d'adsorbant, la fixation des molécules sur les pores continue elle aussi mais dès que tous les molécules se fixent, on assiste à une stabilisation autour d'une concentration à l'équilibre généralement égale à zéro. Il est préférable d'arrêter l'augmentation de la dose, car dans le cas contraire, on assiste à la diminution de la concentration dans la suspension du matériau, qui entraîne la dispersion des particules dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres des grains de matériaux aux molécules qui entament un phénomène de retour (désorption). Des auteurs ont attribué cette diminution à une désorption du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaires quand la masse d'adsorbant augmente [10],[12-13]. D'autres auteurs expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long [14-15].

III.4.5 Effet du pH sans traitement

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. C'est un paramètre de taille pour la détermination de l'adsorption des colorants cationiques et anioniques. Car ces derniers se fixent via une charge surfacique qui varie en fonction du pH. Pour ce faire, le protocole suivant a été appliqué: dans une série de béchers, 25 ml de solution de colorant ont été introduites afin de leur imposer des pH appropriés pour des milieux acide ou basique. Après centrifugation, le surnageant est analysé par UV/vis afin de déterminer la concentration à l'équilibre en colorant.

Avant de déterminer l'effet de PH avec traitement on a fait des expériences témoins, les résultats obtenus sont montrés dans la figure suivante :

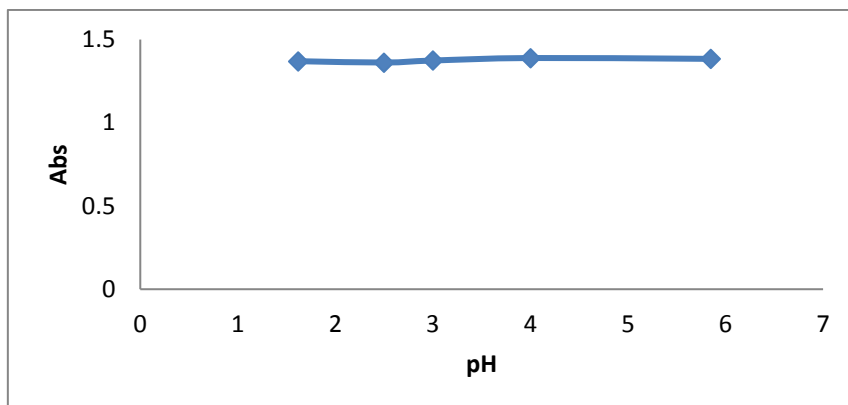


figure III. 7 Effet de pH sur la décoloration

La (figure III.7) montre que le pH n'a aucun effet sur l'absorbance de l'AG25 à 643 nm,

III.4.6 Point décharge zéro (PZC)

Le pH pzc ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferrero-Garcia et al [16] et Sontheime et al [17].

Protocole

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des béchers fermés, le pH est ajusté de 2 à 12.5 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1 M) et l'acide chlorhydrique (HCl 0.1 M) ; une masse de 0.15 g de nano-ferrites de cobalt est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH [18].

Après 48 heures d'agitation le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH (final)} = \text{pH (initial)}$ est le PZC du matériau.

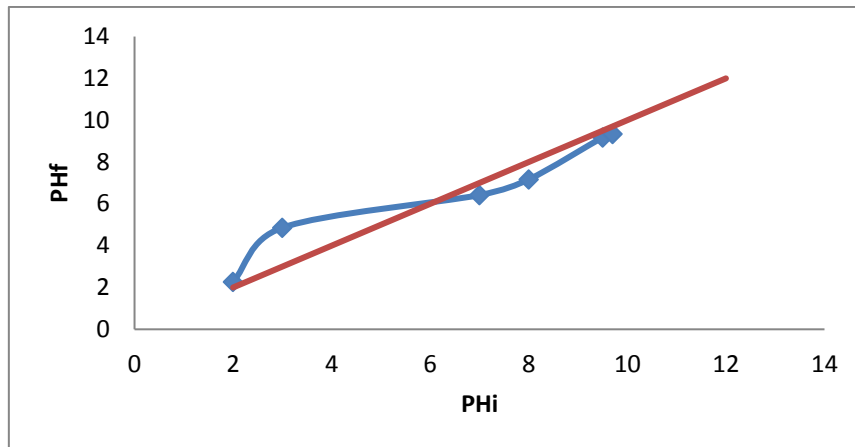


figure III. 8 Détermination de PZC

III.4.7 Effet de pH avec traitement

Dans une série de béchers, les tests d'adsorption ont été effectués dans des solutions avec différents pH sur une plage de 2 à 10. Le pH a été ajusté par addition d'une solution aqueuse de HCl ou de NaOH (0.01 M) selon la valeur que l'on veuille imposer ; et c'est avec un pH-mètre METELAB PHM que le pH est contrôlé. Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre. La variation du taux d'adsorption en fonction de la dose à des différents pH est présentée dans la figure suivante :

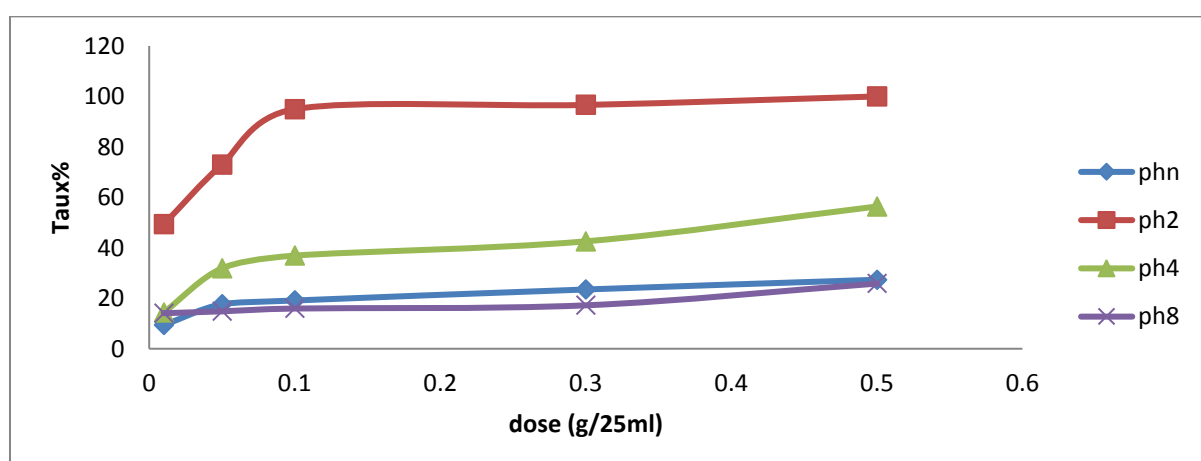


figure III. 9 Taux de décoloration des différents pH

Les courbes de la figure III.8 montrent que le meilleur taux d'élimination de l'AG 25 par les nano-ferrites de cobalt est obtenu à pH 2, donc le mécanisme d'adsorption est favorisé dans un milieu acide.

On pourrait expliquer cette tendance par le fait qu'à une forte acidité, une attraction électrostatique importante s'établit entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant AG 25 ce qui implique une forte adsorption. Inversement à cela, quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue ce qui fait la diminution de l'adsorption.

Il est suggéré que l'augmentation dans l'adsorption à faible pH dépend non seulement des propriétés associées à la surface de l'adsorbant mais aussi à la structure du colorant, sous ces conditions une plus haute adsorption des molécules anioniques est favorisée par un milieu acide comparativement à un milieu basique [19-20]. Dans le même contexte, il faut noter que l'effet du pH à l'équilibre solide/liquide peut-être aussi expliqué par l'interaction chimique. En effet, ceci dépend fortement de la disponibilité des contre-ions qui retiennent les espèces désirables à la surface de l'adsorbant.

Pour résumer le mécanisme d'adsorption, il serait donc plus judicieux de déterminer le point de charge nulle PZC de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisée à $\text{pH} > \text{PZC}$; l'adsorption des anions est favorisée à $\text{pH} < \text{PZC}$. Pour le adsorbant utilisés dans cette étude la valeur de PZC sont 6.1, coïncide avec la valeur initiale du pH neutre. Dans ces conditions, l'adsorption du colorant anionique AG 25 est soutenue par un environnement acide inférieur à PCZ [21].

Plus clairement sur la base du PZC pour les adsorbants étudiés. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour AG 25. A un pH supérieur au PZC, la surface devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du support diminuant ainsi l'adsorption de AG 25 [21-22].

On peut aussi expliquer cette variation par la nature de la surface du matériau utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants en termes de surface spécifique, de micro et méso porosité, et des groupements fonctionnels à la surface [22].

Un autre aspect est considéré qui est celui de la solubilité des composés organiques qui augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un

caractère hydrophile plus grand des composés organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte [23].

III.4.8 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus courants sont les modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et plus répandus.

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$, avec Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption de colorant sur le matériau se représenté graphiquement sur la figure suivante :

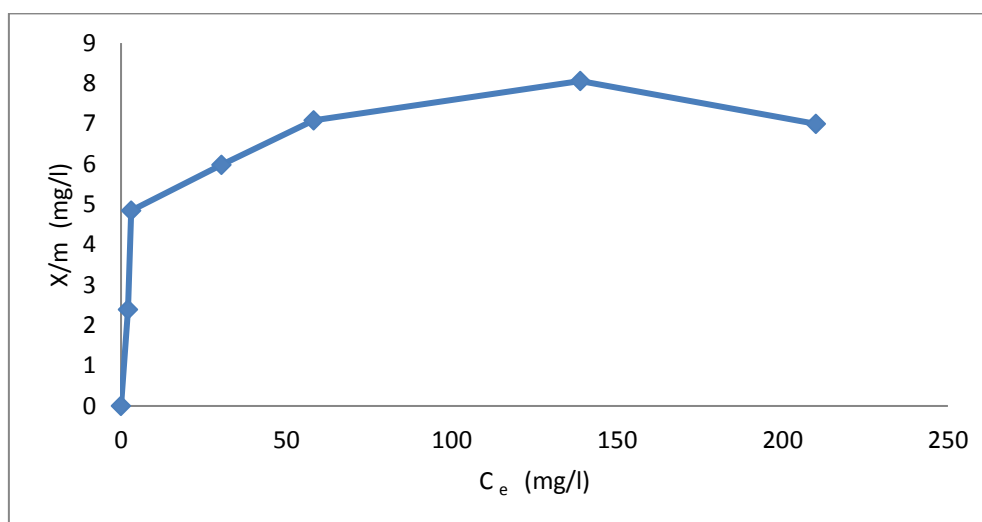


figure III. 10 Isotherme d'adsorption

La forme de courbe dans la figure III.10 ($Q_e = f(C_e)$) indique que la forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous permet de déduire les principaux paramètres caractérisant, car cette forme de courbe indique que l'isotherme est de type I.

La figure représente les isothermes d'adsorption de l'AG 25 par notre matériau étudié, montre que notre adsorbant étudié a la forme de courbe suivante :

- ✓ Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée de l'AG 25 augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,

- ✓ Ensuite, un palier pour la quel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide.

Cette forme de figures nous confirme que :

- ✓ la capacité d'adsorption du l'AG 25 sur notre matériau augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- ✓ L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche. La présence d'un palier montrant la capacité d'adsorption des matériau étudié est limitée, et que cette capacité dépend fortement de la nature du matériau utilisé.

Pour les isothermes de type I, ont appliqué les deux modèles Langmuir et Freundlich

L'isotherme de Langmuir qui peut être exprimée selon l'équation (Eq III.3) [24]:

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{Eq III.3})$$

La linéarisation de cette équation donnera l'équation (Eq.III.4):

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{C_{eq}}{b} \quad \dots\dots\dots(\text{Eq.III.4})$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l ;
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g ;
- K : Constante ;
- b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

Le tracé de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} donne une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_b$ et de pente $1/b$.

Par contre, l'isotherme de Freundlich exprimé par l'équation (Eq. III.5) [25]:

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Eq. III.5})$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l ;

- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g ;
- K:Constante qui est un indicateur de la capacité d'adsorption ;
- $1/n$:l'intensité de l'adsorption.

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. Sa forme logarithmique est donnée par l'équation (III.6):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \dots\dots\dots \text{(Eq.III.6)}$$

Le tracé de $(\log q_e)$ en fonction de $(\log C_{eq})$ donne une droite d'ordonnée à l'origine le constant $(\log K_f)$ qui est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de (q_e) lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 $(\log C_{eq} = 0)$, et de pente $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption avec $(1/n < 1)$.

Les figures III.7 et III.8 présentes les modèles de Freundlich et Langmuir linéarisés.

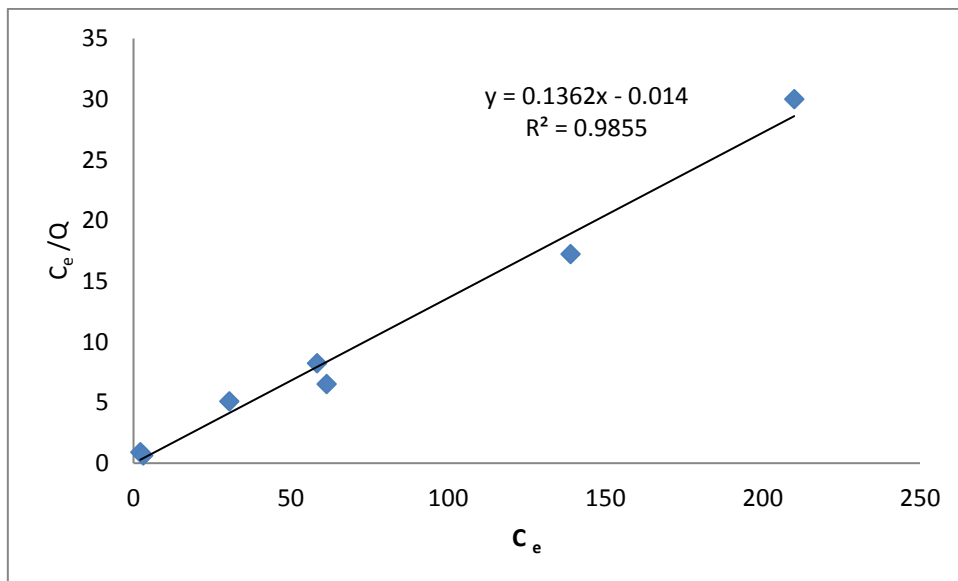


figure III.11 Modèle de Langmuir

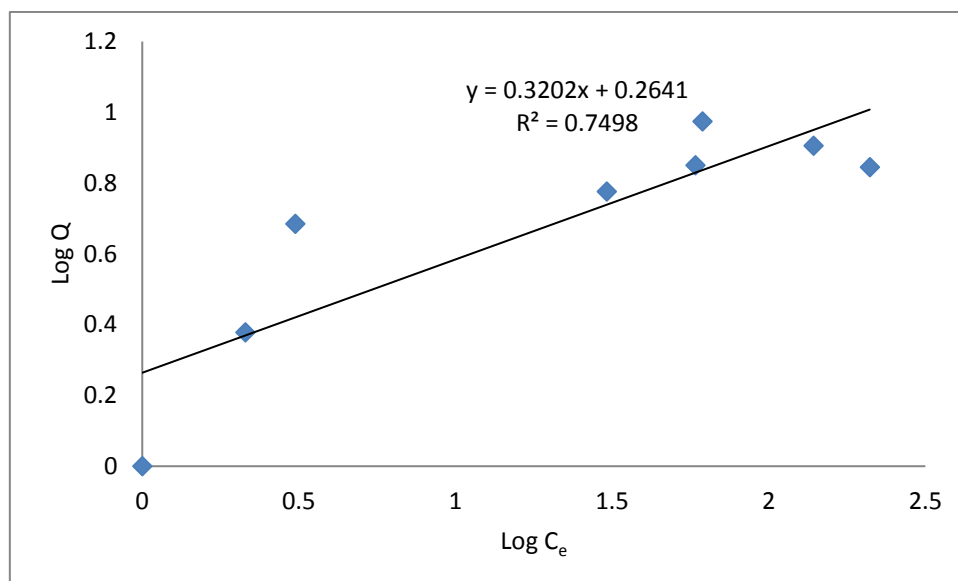


figure III. 12 Modèle de Freundlich

La linéarité des droites de la figure III.11 avec un coefficient de régression $R^2=0.98$ montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K pour notre adsorbant étudié. Par contre, l'isotherme de Freundlich ne montre pas un bon ajustement linéaire avec des coefficients de régression linéaire très faibles. L'ensemble des caractéristiques de ces modèles ont été résumées dans les tableaux III.3 et III.4.

Tableau III.3. Caractéristiques de Freundlich pour l'adsorption de AG 25

Système	Equation de Freundlich	n	K	R ²
CoFe ₂ O ₄	Y=0,320x+0.264	3.12	1.30	0,74

Tableau III.4. Caractéristiques de Langmuir pour l'adsorption de l'AG 25.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R ²
CoFe ₂ O ₄	Y=0,136x-0,014	7.35	9.71	0,98

Le tableau III.4 donne les valeurs de la capacité d'adsorption de AG 25 obtenu par notre adsorbant utilisé dans cette étude. Une valeur de 7.35 mg de AG 25 par gramme de matériau

a été obtenue ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance.

III.4.9 Cinétique d'adsorption

Les deux modèles cinétiques ont été utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption de AG 25 [26]:

- ✓ Le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren donne par l'équation (Eq III.7) [27]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \text{ (Eq III.7)}$$

- ✓ Le pseudo-deuxième ordre par l'équation (Eq III.8) donnée [28]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \text{ (Eq III.8)}$$

Avec:

- q_e : quantité du colorant adsorbé à le temps d'équilibre (mg/g);
- q_t : quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g);
- k_1 : constante de la vitesse du pseudo premier ordre;
- k_2 : constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/ (mg.min));
- $h = k_2 q_e$: la constante de vitesse initiale (mg/g.min).

Pour connaître l'ordre de la réaction d'adsorption du colorant sur notre matériau, nous avons suivi le mode opératoire suivant: dans une série de béchers, on introduit successivement 25 ml de la solution de colorant de concentration connue (300 mg/l) aux quelles on ajoute la dose optimal du matériau. Le mélange est agité pendant des intervalles de temps inférieur au temps d'équilibre. Le filtrat est centrifugé ensuite analysé par spectrophotométrie. Les résultats de cette étude sont représentés graphiquement sur les figures III.13 et III.14.

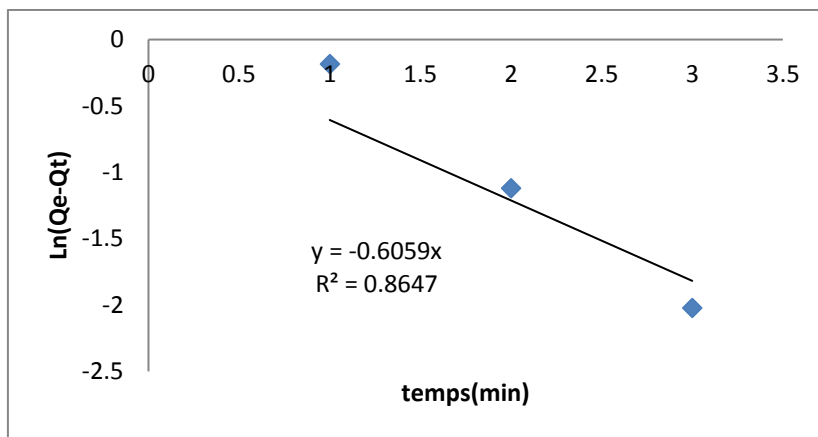


figure III. 13 Représentation graphique de la cinétique d’adsorption pseudo premier ordre

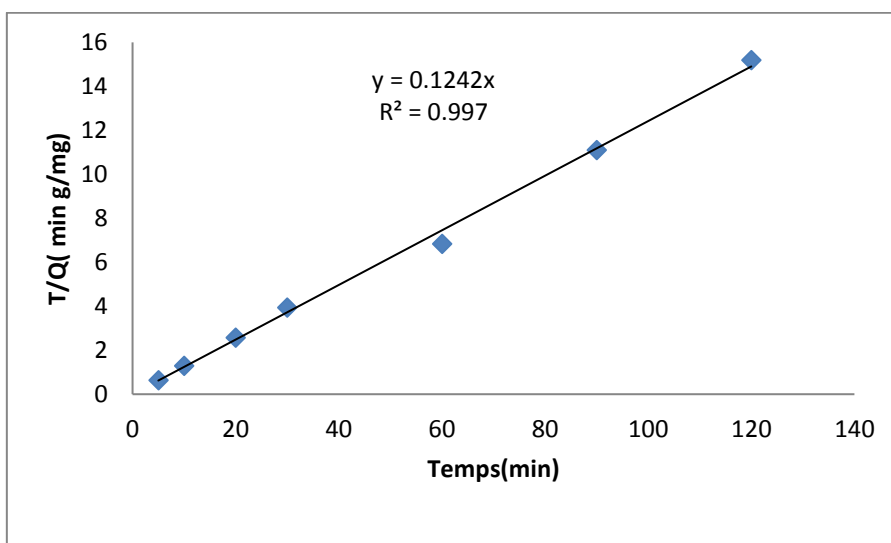


figure III. 14 Représentation graphique de la cinétique d’adsorption pseudo deuxième ordre.

Tableau III.5. Paramètres cinétiques d'adsorption du AG25

Système		CoFe ₂ O ₄
C ₀ (mg/L)		300
Q _{exp} (mg/g)		7.35
Pseudo premier ordre	Q _e (calc) (mg/g)	2.07
	K ₁	0.918
	R ²	0.864
Pseudo second ordre deuxième ordre	Q _e (calc) (mg/g)	8.06
	K ₂ (g/mg min)	0.96
	h	7.73
	R ²	0.99

D'après ces résultats nous remarquerons que l'adsorption du AG 25 par notre matériau suit parfaitement la cinétique du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation >0,99 et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée théoriquement (8.06=7.35).

CONCLUSION

Pour éliminer un polluant avec une charge en matière organique très élevée. L'adsorption est la technique idéale. Elle est plus intéressante et économique surtout lorsque l'adsorbant est peu coûteux.

L'objectif de cette partie de l'étude a été de synthétiser des matériaux nano-ferrite, nous n'avons pas eu des résultats satisfaisants.

Les tests ont été réalisés sur un colorant, en l'occurrence l'AG 25. Les taux d'élimination enregistrés pour ces molécules ont dépassé les 80%, résultat attendu et prometteur.

REFERENCES

- [1] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, pp: 661-679.
- [2] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dyemolecular structure and itschromophoricluminescencesmechanism. 15th world Conferene on Non-Destructives Testing, 15-21 October 2000,Rome.
- [3] M. HEDAYTULLAH, « Les colorants synthétiques », Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.
- [4] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek *, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Gliding arc plasma assistedphotocatalyticdegradation of anthraquinonicacid green 25 in solution with TiO₂, 09 November 2006.
- [5] Meyer R. et Denier C. 1996 – spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l’ultraviolet – Bull. Un. Phys., 784, P. 895-908.
- [6] XIAONING.W, NANWEN. Z, BINGKUI.Y.(2008).Preparation Of Sludge-Based Activated Carbon Andits Application In Dye Wastewater Treatment Journal Of Hazardous Materials. 153, p22-27.
- [7] CHEN.J.P, WANG.L.(2004). Chemosphere.54 ,p397-404.
- [8] WEBER.W.J, VANVLIET.B.M, In, Activated carbon adsorption of organic from the aqueousphase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [9] TRAGNEG.U.K, SUICLAN.M.T.(1989) .Water Res. 23 ,p 267-273.
- [10] JAIN.A.K, GUPTA. V.K, BHATNAGAR.A, SUHAS.A, (2003).comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes , Sep. Sci. Technol. p38-59.
- [11] HUI. D, JIANJIANG. L, GUOXUE. L, GENLIN. Z, XUGEN. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal.172, p326– 334.
- [12] ALLEN. S. J. (1987). Equilibrium adsorption isotherms for peat.Fuel.66, p1171–1175.
- [13] ALLEN. S. J, GAN. Q, MATTHEWS. R, JOHNSON. P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Bioresource Technology.88, p143–152.

- [14] ALKAN.M, DEMIRBAS. Ö,DOĞAN.M.(2007).Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 101, p388–396.
- [15] ARAMI. M, LIMAEE. N. Y,MAHMOODI N. M. (2006). Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards model textile dyes. *Chemosphere*.65, p 1999–2008.
- [16] FERRO-GARCIA. MA, RIVERA-UTRILLA. j , IBANTISTA-TOLED. D, MORENA-CASTTILLA. A.C.(1998)*Langmuir* .14 , p1880-1886.
- [17] SONTHEIMER. H,CRITTENDE.JC , SUMMERS. R.S.(1988).Activated carbon for water treatment, DVGW ForschungsstelleEnger-BunteInstitut, Karlstuche.
- [18] CHIP. A, MA.Q. L, DEAN RHUE.R ,KENNELLEY.E ,(2003) ,Point Of Zero Charge Determination In Soils And Minerals Via Traditional Methods And Detection Of Electroacoustic Mobility Original Research Article *Geoderma*.113,p 16-2, p 77-93.
- [19] CHAO. A, SHYU. S, LIN. Y, MI .F.(2004). Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. *Bioresource Technology*. 91, p157–162.
- [20] CHIOU. M, LI. H,(2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads.*Journal of Hazardous Materials*. B93,p233–248.
- [21] HAMEED.B. H, MAHMOUD.D. K, AHMAD A. L.(2008). Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system.*Colloids and Surfaces A*. 316, p78–84.
- [22] MCKAY. G, GEUNDI. M. E, NASSAR. M. M.(1996). Pore diffusion during the adsorption of dyes onto bagasse pith.*Trans I ChemE*.74, p277–288.
- [23] NAMASIVAYAM. C, ARASI. D. J. S. E. (1997). Removal of Congo red from wastewater by adsorption onto wasted mud.*Chemosphere*.34, p401–417.
- [24] TEMPKIN.M.I, PYZHEV.V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR*. 12 ,p327–356.
- [25] GUNAY.A, ARSLANKAYA.E, TOSUN.I.(2007) .Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J.Hazard. Mater*.146 ,p62–371.
- [26] LAGERGREN.S.(1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe, *Kungligasvenskavetenskapsakademiens », Handlingar band. 24, p1-39.*
- [27] LAGERGREN.S.(1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe, *Kungligasvenskavetenskapsakademiens », Handlingar band. 24, p1-39.*

[28] MCKAY.G,HO.YS.(1999). Pseudo-second order model for sorption processes». Process Biochem. 34,p451–65.

CONCLUSION GENERALE

En général, le problème majeur dans le domaine de traitement des eaux est particulièrement l'adsorption, et la recherche des matériaux à faible coût qui devient sans doute l'une des préoccupations majeures des scientifiques et des industriels.

Les études réalisées au cours de ce travail consistent à tester un matériau synthétisé afin de voir son efficacité pour le traitement des eaux polluées par un colorant de l'industrie textile tel que AG 25, dont son application est dans le domaine de l'adsorption. La décoloration du colorant a été effectuée sous l'ombre, dans des chambres fermées pour éviter toute interaction avec le milieu extérieur.

L'élaboration et la caractérisation du matériau ferrites ont été réalisées au laboratoire. La forme spinelle confirme l'existence des ferrites et la taille des grains a montré qu'il s'agit de nano-ferrites.

L'étude a été effectuée à l'obscurité. Les temps de contact, le pH, ainsi que les doses de traitement ont été optimisés pour ce matériau. Après, l'étude du traitement a été réalisée en tenant compte de ces paramètres. 120 minutes pour le temps d'équilibre concernant les nano-ferrite de cobalt avec une dose de 20 g/l, trouvé après plusieurs essais. Le pH optimum a été estimé à 2.

La décoloration a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis. Les résultats trouvés montrent une décoloration très importante dépassant les 80%. Ainsi, l'étude de l'isotherme a montré que l'adsorption utilisée suit parfaitement le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0.98 et une capacité d'adsorption de 7.35 mg/g.

D'après ces résultats, on remarque que l'adsorption du AG 25 par ce matériau synthétisé suit parfaitement la cinétique du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation $>0,99$ et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée théoriquement.

Ces résultats sont toutefois préliminaires et encourageant confirmant que les nano-ferrites de structure spinelle possèdent un pouvoir adsorbant très prometteur et important dans le traitement des effluents liquides. C'est une voie assez simple, moins coûteuse à développer dans notre laboratoire.